

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-219228

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/037
G03F 7/039
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 06-023585

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1994

(72)Inventor : KIYOHARA TADASHI
TARUISHI TOMOHIRO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMATION OF PATTERN AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. for formation of a pattern which is easily produced and has excellent heat resistance, film forming property and photosensitivity, and to obtain a pattern forming method.

CONSTITUTION: The photosensitive resin compsn. for formation of a pattern contains an aromatic polyamide containing a repeating unit expressed by the formula or a block copolymer of this polyamide with chlorinated rubber, and a compd. which produces acid by irradiation with UV rays, X-rays or electron beams. In the formula, Ar1 and Ar2 are aromatic groups, R1 and R2 are hydrogen atoms, -OH, -OR3, -OC(O)R3 -OC(O)OR3 or -OCH2C(O)OR3, and at least one of R1 and R2 is -OR3, -OC(O)R3, -OC(O)OR3 or -OCH2C(O)OR3, and R3 is a straight-chain or branched-chain alkyl group, aralkyl group or siloxy group- contg. alkyl group which may have substituents.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2841161

[Date of registration] 23.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-219228

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
7/004	5 0 3			
	5 0 5			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 9 A
		審査請求 未請求 請求項の数 4	F D (全 9 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-23585

(22) 出願日 平成6年(1994)1月27日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 清原 紀

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 樽石 智宏

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

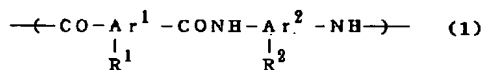
(54) 【発明の名称】 パターン形成用感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 製造が容易で、かつ耐熱性、成膜性、感光性等に優れたパターン形成用感光性樹脂組成物およびパターン形成方法を提供する。

【構成】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドまたはそれと塩化ゴムとのブロック共重合体と、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有するパターン形成用感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、Ar¹ および Ar² は、それぞれ芳香族基を表し、R¹ および R² は、それぞれ水素原子、—OH、—OR³、—OC(O)R³、—OC(O)OR³ または —OCH₂C(O)OR³ を表し、ただし R¹ および R² の少なくとも一方は —OR³、—OC(O)R³、—OC(O)OR³ または —OCH₂C(O)OR³ を表す。ただし、R³ は置換基を有してもよい直鎖状または

分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

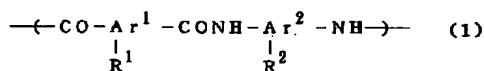
(2)

特開平 7-219228

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするパターン形成用感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表し、ただし R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表す。ただし、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

【請求項 2】 上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとのブロック共重合体と、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするパターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 パターン形成用感光性樹脂組成物が着色顔料または染料を含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のパターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載のパターン形成用感光性樹脂組成物を基板上に塗布して感光性樹脂層を形成し、該感光性樹脂層に所望のパターン露光を行い、アルコールを含むアルカリ水溶液で現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、成膜性、密着性、耐プラズマエッチング性等に優れたパターン形成用感光性樹脂組成物、およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI 等の半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィによる微細加工技術を使用して、半導体の回路形成がなされている。すなわち、シリコン単結晶ウエハ等の基板上にフォトレジスト膜を形成し、この膜をパターン露光後、現像処理を行って形成される感光性樹脂組成物パターンをエッチングマスクとして使用し、露出する基板をエッチングすることにより、微細な線や窓を形成して製造されている。この微細加工は、LSI の高集積化に伴ってより微細な加工技術が必要とな

ってきており、それに対応可能な感光性樹脂材料が求められている。この様な材料に要求される特性として、高い耐熱性、成膜性、基板との密着性、露光に対する高感度特性等がある。このような要求特性に対して、従来、ポリヒドロキシスチレン誘導体やフェノール樹脂誘導体と光照射により酸を発生する化合物との組み合わせよりなる感光性樹脂組成物材料が提案されているが、耐熱性、成膜性、密着性の点で未だ十分なものではないという問題を有している。

【0003】

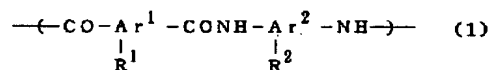
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述した欠点の解消を課題とするものであり、その目的は、特に耐熱性、成膜性、感光性等に優れ、かつ低コストで得られる感光性樹脂組成物を提供すること、および半導体装置等の製造における超微細加工工程等に好適なパターン形成用感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、半導体装置等の製造における超微細加工工程等に適用できるパターン形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 (1) で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射で酸を発生する化合物とを用いて感光性樹脂組成物を作製すると、上記の諸問題を解決することを見出し、本発明を完結するに至った。

【0005】 本発明の第 1 の感光性樹脂組成物は、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物 (以下、「光照射により酸を発生する化合物」という) とを含有することを特徴とする。

【化 2】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表し、ただし R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表す。ただし、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

【0006】 本発明の第 2 の感光性樹脂組成物は、上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとの

(3)

特開平7-219228

3

ブロック共重合体と、照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする。本発明のパターン形成方法は、上記第1または第2の感光性樹脂組成物を基板に塗布して感光性樹脂層を形成し、該感光性樹脂層に所望のパターン露光を行い、アルコールを含むアルカリ水溶液で現像することを特徴とする。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドにおいて、 $A r^1$ および $A r^2$ で示される芳香族基としては、ベンゼン単環のみならず、2個以上のベンゼン環よりなる縮合環、2個以上のベンゼン環が直接結合、炭素原子及び／またはヘテロ原子を介して連結したものであってもよい。また、芳香族基は、ピリジン環等の芳香族性の複素環であってもよい。また、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-OR^3$ 、 $-OC(O)R^3$ 、 $-OC(O)OR^3$ または $-OCH_2C(O)OR^3$ を表すが、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシメトキシ基、ブトキシカルボニルメトキシ基、*p*-プロモフェニルカルボニルメトキシ基、ベンジルオキシ基、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、トリメチルシロキシ基、ブチルカルボニルメトキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等をあげることができる。

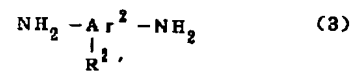
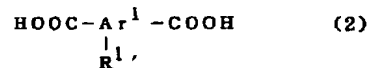
【0008】本発明における上記芳香族ポリアミドは、芳香族環に容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基 R^1 、 R^2 を持つことを特徴としている。この芳香族環に存在する容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基を有するポリアミドは、照射により酸を発生する物質と共存させた場合、露光により発生した酸によりその容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基が分解して、疎水性のポリアミドが親水性物質に変化し、それによって未露光部と露光部との間で溶媒溶解性に差が生じるのである。この溶媒溶解性の差を利用することによってパターン化が可能になる。本発明において、上記芳香族ポリアミドは、分子量1,000~2,000,000の範囲のものが好ましい。また、芳香族ポリアミドにおける、酸と反応して容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基である R^1 および R^2 の含有量は、芳香族ポリアミド中に含まれる全芳香族基に対して、20~100%が好ましい。その含有量が少なすぎると、露光後の分子構造変化が少なく、エッチングが容易に行われなく、解像度が悪い等の問題を引き起こす。

【0009】本発明における、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分およびジアミノ成分として、下記一般式(2)で示されるジカルボン酸および下記一般式(3)で示さ

4

れるジアミンの少なくとも一方を使用し、それ等を含むジカルボン酸成分およびジアミノ成分を縮重合させることにより製造するか(製造方法(I))、または、ジカルボン酸成分およびジアミノ成分として、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸およびフェノール性水酸基含有ジアミンの少なくとも一方を用いて製造したフェノール性水酸基含有ポリアミドの水酸基に、下記一般式(4)~(7)で示される官能性化合物を反応させて製造することができる(製造方法(II))。

【化3】



(式中、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ $-OR^3$ 、 $-OC(O)R^3$ 、 $-OC(O)OR^3$ または $-OCH_2C(O)OR^3$ を表し、ただし R^3 は、置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)



(Xはハロゲン原子、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表し、 R^4 は直鎖状または分枝鎖状アルキル基、または置換基を有してもよい芳香族基を表す。)

【0010】上記芳香族ポリアミドを製造する場合、従来公知の方法(高分子機能材料シリーズ2、高分子の合成と反応、高分子学会編、1991年)を使用することができる。すなわち、前記製造方法(I)によるポリアミドの製造方法を用いる場合は、例えば、ナイロン塩法、溶液縮合法、活性エステル化法、縮合剤を使用した直接法等が適用できる。また、前記製造方法(II)によりフェノール性水酸基含有ポリアミドの合成を経由して、上記芳香族ポリアミドを製造する場合には、該フェノール性水酸基を保護することなしに反応させることが可能な縮合剤を使用した直接法が使用できる。縮合剤を使用してポリアミドを製造する場合、縮合剤としては、公知のものが使用できる(高分子機能材料シリーズ2、高分子の合成と反応、高分子学会編、1991年)。本発明において、使用する縮合剤には何等制限はないが、低コストで容易に入手可能な亜リン酸エステルとピリジン誘導体との組合せからなる縮合剤が好ましく使用される。縮合反応に際しては、通常、ピリジン誘導体を含む混合溶媒を用いる溶液重合法が採用される。この際、使

(4)

特開平7-219228

5

用される有機溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が好ましいものとしてあげられる。これら溶媒の使用量は、反応成分を5〜30重量%含むような量であることが好ましい。また、亜リン酸トリフェニルとピリジンに代表される縮合剤を使用して上記芳香族ポリアミドを製造する場合、これ等縮合剤は、使用するジカルボン酸の2倍モル以上の使用量で用いるのが好ましい。また、更に少量の塩化リチウムと塩化カルシウムをN-メチル-2-ピロリドンに代表されるアミド系溶媒に加えてもよい。反応は、室温から120℃程度の温度で、30分から数時間行えばよく、それにより目的のポリアミドを合成することができる。

【0011】本発明の上記第2の感光性樹脂組成物において使用する、上記一般式(1)で示される繰返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれた液状ゴムとのブロック共重合体は、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有する液状ゴムに対して、両末端にアミノ基またはカルボキシル基を持つ相当する芳香族ポリアミドを、ブロック重合させることにより製造することができる。この様な両末端にアミノ基またはカルボキシル基を持つ芳香族ポリアミドは、上記ジカルボン酸成分またはジアミン成分のいずれか一方を過剰に使用して反応させることにより得ることができる。

【0012】本発明における上記一般式(1)で示される繰返し単位を含むポリアミドの製造に使用される上記一般式(2)で示されるジカルボン酸類、および上記一般式(3)で示されるジアミン類としては、5-メトキシイソフタル酸、5-エトキシイソフタル酸、5-イソプロピルオキシイソフタル酸、5-tert-ブチルエステルイソフタル酸、4-tert-ブチルオキシイソフタル酸、4-エトキシフタル酸、5-ベンジルオキシイソフタル酸、5-トリメチルシロキシイソフタル酸、3-トリメチルシロキシフタル酸、4-トリメチルシロキシフタル酸、5-tert-ブチルカルボニルメトキシイソフタル酸、5-tert-ブチルカルボニルメトキシフタル酸、2-tert-ブチルカルボニルオキシテレフタル酸、5-メトキシ-1,3-ジアミノベンゼン、5-tert-ブチル-1,3-ジアミノベンゼン、5-ベンジルオキシ-2,6-ジアミノピリジン、5-トリメチルエーテル-1,3-ジアミノピリジン、3,3'-ジイソプロピルオキシ-4,4'-ジアミノビフェニル等があげられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。また、これら2種類以上を混合して使用してもよい。

【0013】本発明において、芳香族ポリアミドにお

6

るジカルボン酸成分としては、上記一般式(2)で示されるジカルボン酸の他に、他のジカルボン酸類(R¹を持たないジカルボン酸)を使用してもよい。上記一般式(2)で示されるジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸類としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-メチレン二安息香酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,6-ジカルボキシピリジン、N,N'-メチレンフタルイミド-3,3'-ジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシ-2,5-ジカルボキシピリジン等のジカルボン酸またはこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これら1種または複数種混合して使用してもよい。また、上記一般式(2)で示されるジカルボン酸と併用してもよい。

【0014】同様に、本発明における芳香族ポリアミドにおけるジアミン成分としては、上記一般式(3)で示されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン類(R²を持たないジアミン)を使用してもよい。上記一般式(3)で示されるジアミン以外の芳香族ジアミン類としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリメチルベンゼン、1,3-ジアミノキシレン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-フロロメタン-4,4'-ジアミノビフェニル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス-[(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、メタトリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)

(5)

特開平7-219228

7

8

メタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-アミノフェニル)メタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジカルボキシピリジン、2, 6-ジアミノフェノール、2, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシピリジン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等があり、これら1種または複数種混合して使用することができる。また、これ等は、上記一般式(3)で示されるジアミンと併用してもよい。

【0015】更に、前記製造方法(11)におけるフェノール性水酸基含有ポリアミドを製造するために使用するフェノール性水酸基含有ジカルボン酸およびフェノール性水酸基含有ジアミンとしては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシピリジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4-ヒドロキシ-2, 5-ジカルボキシピリジン等が挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。また、このフェノール性水酸基含有ポリアミドを製造する場合、前記フェノール性水酸基含有カルボン酸と水酸基または R^1 を持たないジカルボン酸を併用してもよい。また、前記フェノール性水酸基含有ジアミンと前記した水酸基または R^2 を持たないジアミン類と併用してもよい。

【0016】また、上記フェノール性水酸基含有ポリアミドと反応させる一般式(4)～(7)で示される化合物の例として、メチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、n-プロピルクロライド、i-プロピルプロマイド、n-ブチルカルボニルクロライド、t-ブチルカルボニルクロライド、i-ブチルプロマイド、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、アセチルクロライド、プロパニールクロライド、n-プロピル

カルボニルプロマイド、i-プロピルカルボニルプロマイド、n-ブチルカルボニルクロライド、t-ブチルカルボニルクロライド、i-ブチルカルボニルクロライド、メトキシメチルプロマイド、p-プロモフェナシルクロライド、トリメチルシリルクロライド、ベンジルオキシカルボニルクロライド、t-ブチルプロモアセテート、4-t-ブチルベンジルクロライド、二炭酸ジ-t-ブチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸イソブチル、t-ブトキシカルボニルクロライド、t-ブチルベンタクロロフェニルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-ブチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-エチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-ベンチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-アミルカーボネート、p-カルボキシフェニルエチルカーボネート等を挙げることができる。

【0017】本発明の第2の感光性樹脂組成物において用いるブロック共重合体は、以上の様にして製造される上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を持つポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとをブロック共重合体することによって製造することができる。これ等液状ゴムとしては、ガラス転移温度が10℃以下で、分子量500～10,000の範囲のものが好ましく、市販されているものを使用することができる。使用できる液状ゴム類の具体例としては、両末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体がGoodrich社からHycarシリーズとして、両末端にカルボキシル基または水酸基を有する水添型ポリブタジエンが日本曹達社からG1、G2シリーズとして、更に両末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基を有するポリシロキサンの種々の分子量を有するものが東芝シリコン社、信越シリコン社、チソ社等から市販されている。

【0018】一方、光照射により酸を発生する化合物としては、各種の公知の化合物および混合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等の $CF_3SO_3^-$ 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $p-NO_2C_6H_4SO_3^-$ 等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、スルホン酸エステル等が挙げられる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物である。これらの具体的化合物は、米国特許第3515552号明細書、同じく第3536489号明細書、同じく第3779778号明細書、更に、特開昭54-74728号公報、同じく55-24113号公報、同じく55-77742号公報等に開示

(6)

特開平7-219228

9

10

されている。このような化合物の具体的例示を挙げると、ジ(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、o-ニトロベンジルパラトルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、tert-ブチル- α -(p-トルエンスルホニルオキシ)アセテート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムトルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)-ベンゼニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、2-トリクロロメチルベンズイミダゾール、2-トリプロモメチルキノリン、4-ジプロモアセチル安息香酸、1, 4-ビス(ジプロモメチル)ベンゼン、トリス(ジプロモメチル)-S-トリアジン、2-(6-メトキシナフト-2-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-エトキシメチルナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラン-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(フェナン-9-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、0-ナフトキシジアジド-4-スルホン酸クロリド、ナフトキシジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキシジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-0-ニトロベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸とのエステル化合物、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物等を挙げることができるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0019】前記光照射により酸を発生する化合物は、パターン形成用感光性樹脂組成物の全固体形成成分の0.1~30重量%、特に0.5~20重量%の範囲で含まれることが望ましい。その含有量が0.1重量%より低くなると、十分な感光特性を得ることが困難にな

る。一方、前記化合物の配合比が30重量%を越えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッチング後の除去において残渣が生じる恐れがある。

【0020】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、染料または顔料を加えて着色させることができる。それ等染料および顔料の例として、アゾ系、アントラキノン系、フタロシアニン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ジフェニルメタン系、ポリメチン系、アゾメチン系、アクリジン系、キノニンイミン系、シアニン系、キノリン系、ニトロ系、ナフトキノニン系、ペリレン系等の染料、酸化物系、水酸化物系、硫化物系、フタロシアニン系、クロム酸塩系、硫酸塩系、炭酸塩系、磷酸塩系、金属粉等の無機顔料、ニトロ系、ニトロソ系、アゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系等の有機顔料を使用することができる。本発明においては、これら顔料を1 μ m以下、好ましくは0.1 μ m以下の粒子にして使用することにより、微細なカラーパターンが得られる。

【0021】本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物は、上記芳香族ポリアミドまたはそのブロック共重合体と光照射により酸を発生する化合物とに、所望により、顔料または染料、その他の諸成分を加え、有機溶媒に溶解または分散して使用される。かかる溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル等のエステル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒、またはこれらの混合溶媒が使用目的に応じて使用することができる。本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物には、必要に応じて増感剤、溶解抑制剤等を含ませることもできる。また、本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アルカリ水溶液に対する溶解速度を高めるためのプロピオ酪酸、2-メチルプロパン酸等で代表されるカルボン酸化合物を含有させてもよい。

【0022】本発明のパターン形成方法においては、上記感光性樹脂組成物を、溶液または分散液の形態で、基板上に回転塗布法やディッピング法により塗布した後、真空下、加熱下、または加熱真空下で乾燥して感光性樹脂層を形成する。ここに使用する基板としては、例えば、シリコンウエハ、ガラス、各種ポリマーフィルム、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成されたこれらの基板、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs等のIII~V族化合物半導体ウエハ等を挙げることができる。次いで、前記感光性樹脂層に所望のパターンを有するマス

(7)

特開平7-219228

11

クを通して光（本発明における光とは、紫外線、電子線、X線を含むと定義される）を選択的に照射してパターン露光を行い、感光性樹脂層中に含まれる光照射により酸を発生する化合物から酸を発生させる。この酸は、感光性樹脂層中の前記ポリアミドまたはブロック共重合体における酸によって分解する置換基と反応し、その分子構造を変化させる。この分子構造の変化により露光部は、アルコール成分を含有するアルカリ水溶液に可溶となる。次いで、この露光した感光性樹脂層を、前記アルカリ水溶液で洗浄することにより露光部分の感光性樹脂組成物が除去され、それにより、ポジ型のパターンが形成される。また、未露光部を選択的に除いてネガ型とするためには、未露光部を溶かすが、露光部を溶解しない溶剤を使用して行うことができる。また、この場合、トリアルキルシリルクロライドに代表されるシリル化剤の蒸気を導入して、生成したフェノール性水酸基に付加させて、ケイ素含有ポリマー層を形成し、続いて酸素プラズマでの処理によりネガ型パターンを形成することも可能である。更に、本発明においては、感光性樹脂層表面に難溶化層が生成されるのを防ぐために、水溶性樹脂膜を上記感光性樹脂層表面に設けて、露光を行ってもよい。このような水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリマレイン酸等が挙げられる。本発明においては、チャージアップによる電子線によるパターン形成の位置ずれを防止するために、該感光性樹脂層の表面に導電性層を設けてもよい。

【0023】前記光照射に使用される紫外線としては、例えば、KrF、ArF、XeF、XeCl等のようなエキシマレーザ、水銀ランプのi線、h線、g線等をあげることができる。また、前記パターン露光工程において、前記マスクを使用せずに電子線、X線、レーザを走査して前記感光性樹脂層に直接パターン露光を施してもよい。また、前記パターン露光後の感光性樹脂層を70〜160℃に加熱して、前記感光性樹脂層中に発生した酸と、感光性樹脂層中の酸により分解する置換基を有する化合物との反応を促進させてもよい。

【0024】上記のように感光性樹脂層を露光した後、アルコール含有アルカリ溶液で現像処理して所望の感光性樹脂組成物パターンを形成する。本発明で使用するアルコール含有アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアニモニウムヒドロキシド水溶液、ヒドラジン水溶液等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。また、アルコールとして、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を使用できるが、本発明では、これらに限定されるものではない。また、これらのアルコールの含有量、アルカリ度は、本発明に

12

よる芳香族ポリアミドの構造、生成する水酸基またはカルボキシル基の濃度、溶解速度等によって、任意に調節することができる。

【0025】

【作用】本発明の感光性樹脂組成物は、上記一般式（1）で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドを含有し、そしてこのポリアミドの芳香族環には、容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基を有しており、これ等の基は、感光性樹脂組成物に共存している光照射により酸を発生する化合物から露光によって発生する酸と反応して、水酸基またはカルボキシル基に変換にされる。その結果、芳香族ポリアミドを含有する感光性樹脂組成物が疎水性から親水性に変化して、露光された部分と未露光部との間に、溶媒溶解性に差が生じる。この溶媒溶解性の差を利用すれば、パターン形成が可能になる。すなわち、上記感光性樹脂組成物から形成される膜にパターン状に露光した後、アルコール含有アルカリ水溶液で親水化された部分をエッチングして、ポジ型パターンを得ることができる。更に、本発明において、一般式（1）で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドと両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を持つポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとのブロック共重合体を用いた場合には、液状ゴムを選択することによって基板に対して種々の可撓性、密着性および接着性を付与することができるので、基板の種類に応じて適宜選択してブロック共重合体を作製し、それにより、より優れたパターン形成用感光性樹脂組成物とすることが可能になる。この様なブロック共重合体は、上記芳香族ポリアミドが海となった海島構造を取るが、この島サイズが100オングストローム程度の大きさであるので、微細パターンを形成しても、十分なパターン精度を保持することができる。更に、本発明において、上記感光性樹脂組成物中に染料または顔料を含有させて、着色した場合には、形成されるパターンの可視化、光学的検出、微細光フィルター等への適用ができるという利点がある。

【0026】

【実施例】以下、更に本発明を実施例をもって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

5-tert-ブトキシイソフタル酸28.59g（120ミリモル）、m-ジアミノベンゼン12.98g（120ミリモル）、塩化リチウム2.8g、塩化カルシウム8.7g、亜リン酸トリフェニル74.4g、N-メチル-2-ピロリドン350ml、ピリジン35mlを500mlの3口丸底フラスコの中に入れ、窒素気流下で攪拌しながら100℃で2時間反応させた後、大量のメタノールに投入して5-tert-ブトキシ基を持つ芳香族ポリアミドを生成させた。析出したポリマーをメタノール

13

で還流精製を3回繰り返して目的のポリマーを得た。このポリマー2gとトルエンスルホン酸-2, 2-ジニトロベンジルエステル0.4gとをジメチルホルムアミド10gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過して本発明の感光性樹脂組成物を得た。この組成物をガラス基板上にスピンコートし、真空下、70℃のホットプレートで約1時間ブリーベイクして、厚さ1.0μmの感光性樹脂層を形成した。続いて、KrFエキシマステッパ(NA0.45)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで5分間ベークした後、メタノール150g、水350g、水酸化ナトリウム5gを混合した水溶液で30秒間浸漬して、現像し、水洗、乾燥した。この形成したパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べたところ、シャープなエッジを持つ0.5μm幅のパターンが得られたことが確認された。

【0027】実施例2

5-ヒドロキシイソフタル酸21.86g(120ミリモル)、2, 6-ジアミノフェノール12.98g(120ミリモル)、塩化リチウム2.8g、塩化カルシウム8.07g、亜リン酸トリフェニル74.4g、N-メチル-2-ピロリドン350ml、ピリジン35mlを500mlの3口丸底フラスコの中にいれ、窒素気流下で撹拌しながら100℃で2時間反応させた後、大量のメタノールに投入して5-ヒドロキシル基を持つ芳香族ポリアミドを生成させた。析出したポリマーをメタノールで還流精製を3回繰り返して目的のフェノール性水酸基を持つポリアミドを得た。このポリアミド30gをピリジン200mlに溶解し、炭酸カリウム17.63g、ヨウ過カリウム8.4g、t-ブチルプロモアセテート24.38gを添加して、撹拌しながら7時間リフラックスさせた。続いて、不溶成分を濾過して除去した後、メタノールに滴下して、ポリマーを析出させた。水とメタノールの混合溶媒で3回洗浄した後、50℃で真空乾燥した。¹H-NMRスペクトルの測定結果から、フェノール性水酸基含有ポリアミド中の水酸基のうち、約50%がt-ブトキシカルボニルメトキシ基に変換されていることがわかった。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.4μm幅のパターンが得られることが確認された。

【0028】実施例3

5-t-ブトキシカルボニルメトキシイソフタル酸14.75g(47.9ミリモル)、6-ヒドロキシ-1, 3-ジアミノベンゼン6.25g(50.4ミリモル)、塩化リチウム1.17g、塩化カルシウム3.63g、亜リン酸トリフェニル31.2g、ピリジン14ml、N-メチル-2-ピロリドン150ml、を300mlの3口丸底フラスコの中に入れ、窒素気流下で撹拌しながら100℃で2時間反応させ、両末端にアミノ

(8)

特開平7-219228

14

アリール基を有するポリアミドを合成した後、両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンアクリロニトリル共重合体(Hycar CTBN 1300x8、分子量:約3600、ニトリル成分含有量:約17モル%、Goodrich社製)9gをN-メチル-2-ピロリドン43mlに溶解させた溶液を更に加えて、更に3時間反応させた。この反応溶液を大量のメタノールに投入して、目的のポリマーを析出させた。このポリマーをジメチルアセトアミドに溶解、メタノールで再沈して、再度繰り返し、更にメタノールで還流精製を3回繰り返して、精製、乾燥して柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドとポリブタジエンアクリロニトリル共重合体とのブロック共重合体(ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合の含有率:約30重量%)を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.7μm幅のパターンが得られていることが確認された。

【0029】実施例4

実施例3において、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体を両末端にカルボキシル基を持つ水添型ポリブタジエン(CI-1000、分子量:約2100、日本曹達社製)5.2gをピリジン50mlに溶かした溶液に代えた以外は、全く同じ方法で、柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドと水添型ポリブタジエンとのブロック共重合体(水添型ポリブタジエンの含有率:約20重量%)を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.9μm幅のパターンが得られていることが確認された。

【0030】実施例5

実施例3において、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体を両末端にカルボキシル基を持つポリシロキサン(XF42-508、分子量:2000、東芝シリコン社製)5.0gをピリジン50mlに溶かした溶液に代えた以外は、全く同じ方法で、柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドとポリシロキサン(含有率:約20重量%)とのブロック共重合体を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.6μm幅のパターンが得られていることが確認された。また、この樹脂は、ガラス基板へ高い接着性を示した。

【0031】実施例6

実施例3で作製した感光性樹脂組成物に油性染料(C.I. Solvent Red 24 5-3088 SST EXTRA 白土化学社製)を0.1g溶解して、

(9)

特開平7-219228

15

同じ方法でガラス基板上に赤色の感光性樹脂層を形成した後、マスクを通して紫外線（EYE GRANDAGE ESL-310 UV照射装置、光源：メタルハライドランプ、光量：120W/cm）を20分間、照射させた後、同様なエッチング水溶液で現像し、洗浄、乾燥して、パターン状の樹脂層を形成した。電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ1.5 μ m幅の赤色のパターンが得られていることが確認された。

【0032】実施例7

実施例3で使用した油性染料の代わりに黄色酸化鉄（C. I. Pigment Yellow 42 5-5163 Anchor FY-766 東邦顔料社製）を0.1g分散して、同じ方法でガラス基板上に黄色の感光性樹脂層を形成した後、マスクを通して電子線（日新ハイボルテージ社のCUREYRON-EBC-20

16

0-CB型を使用して、加速電圧：150KV、ビーム電流：10mA、5MRADの吸収線量）を照射させた後、同様なエッチング水溶液で現像し、洗浄、乾燥して黄色のパターン状の樹脂層を形成した。電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ1.0 μ m幅のパターンまで形成されていることが確認された。

【0033】

10 【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、製造が容易で、かつ耐熱性、成膜性、感光性等に優れているので、電子部品用フォトリソ、液晶用カラーフィルター等として広い分野に有用である。そして、これを用いる本発明のパターン形成方法によれば、超微細加工を施すことができるので、半導体装置の製造に特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033				
7/037				
7/039	5 0 1			
7/075	5 1 1			
H 0 1 L 21/027				